

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-297617

(43)Date of publication of application : 12.11.1993

(51)Int.CI. G03G 5/06
C09B 67/50

(21)Application number : 04-097814

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.1992

(72)Inventor : HAYASHIDA SHIGERU
ITAGAKI MIKIO
ISHIKAWA HIROKO
MATSUI MEGUMI
AKIMOTO TAKAYUKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide good electrification property and high sensitivity by using a phthalocyanine compsn. having a specified spin density as an org. photoconductive material.

CONSTITUTION: A photoconductive layer containing an org. photoconductive material is formed on a conductive substrate. This org. photoconductive material is a phthalocyanine compsn. having $\leq 0 \times 10^{18}$ spins/g spin density. If the spin density exceeds 7.0×10^{18} spins/g or too small, the electrification property, dark decay, and sensitivity decrease. The phthalocyanine compsn. having $\leq 7.0 \times 10^{18}$ spins/g spin density is preferably such a compsn. containing titanylphthalocyanine and metal halide phthalocyanine with tervalent center metal, considering the availability, electrification property, dark decay, sensitivity, etc., of the material. It is preferable that the phthalocyanine compsn. has main diffraction peaks at 7.5° , 22.5° , 24.3° , 25.3° and 28.6° Bragg angle in the $C\mu K\alpha$ X-ray diffraction spectrum.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-297617

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl. ⁶ G 0 3 G 5/06 C 0 9 B 67/50	識別記号 3 7 1	府内整理番号 9221-2H Z 7306-4H	F I	技術表示箇所
---	---------------	--------------------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数3(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-97814	(71)出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁1番1号
(22)出願日 平成4年(1992)4月17日	(72)発明者 林田 茂 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
	(72)発明者 板垣 幹男 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
	(72)発明者 石川 裕子 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
	(74)代理人 弁理士 若林 邦彦 最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真感光体

(57)【要約】

【目的】帶電性の良好な高い感度を有する電子写真感光体を提供する。

【構成】導電性基材上に有機光導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、該有機光導電性物質がスピノ濃度が 7.0×10^{18} スピノズ/g以下のフタロシアニン組成物である電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性基材上有機光導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、該有機光導電性物質がスピンド濃度が 7.0×10^{18} スピンド/ g 以下のフタロシアニン組成物である電子写真感光体。

【請求項 2】 前記フタロシアニン組成物が、チタニルフタロシアニンと中心金属が 3 倍のハロゲン化金属フタロシアニンを含む組成物である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 前記フタロシアニン組成物が CuK α の X 線回折スペクトルにおいてプラグ角 ($2\theta \pm 0.2$ 度) が 7.5 度、22.5 度、24.3 度、25.3 度および 28.6 度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の電子写真感光体としては、アルミニウム等の導電性基板の上に $50 \mu\text{m}$ 程度のセレン (Se) 膜を真空蒸着法により形成したものがある。しかし、この Se 感光体は、波長 500 nm 付近までしか感度を有していない等の問題がある。また、導電性基板の上に $50 \mu\text{m}$ 程度の Se 層を形成し、この上に更に数 μm のセレンーテルル (Se-Te) 合金層を形成した感光体があるが、この感光体は上記 Se-Te 合金の Te の含有率が高い程、分光感度が長波長にまで伸びる反面、Te の添加量が増加するにつれて表面電荷の保持特性が不良となり、事実上、感光体として使用できなくなるという重大な問題がある。

【0003】 また、アルミニウム基板の上に $1 \mu\text{m}$ 程度のクロロシアンブルー又はスクワアリリウム酸誘導体をコーティングして電荷発生層を形成し、この上に絶縁抵抗の高いポリビニカルバゾール又はピラゾリン誘導体とポリカーボネート樹脂との混合物を $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ コーティングして電荷輸送層を形成した所謂複合二層型の感光体もあるが、この感光体は 700 nm 以上の光に対して感度を有していないのが現状である。

【0004】 近年、この複合二層型の感光体において、上記欠点を改善した、即ち、半導体レーザ発振領域 800 nm 前後に感度を有する感光体も多く報告されているが、これらのうち多くのものが電荷発生材料としてフタロシアニン顔料を用い、その膜厚 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の電荷発生層上にポリビニカルバゾール、ピラゾリン誘導体又はヒドロゾン誘導体とポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂との絶縁抵抗の高い混合物を $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ コーティングして電荷輸送層を形成し複合二層型の感光体を形成している。

【0005】 フタロシアニン類は、中心金属の種類によ

り吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、結晶型によってもこれらの物性には差があり、同じ中心金属のフタロシアニンでも、特定の結晶型が電子写真用感光体用に選択されている例がいくつか報告されている。

【0006】 例えば、チタニルフタロシアニンには種々の結晶形が存在し、その結晶形の違いによって帶電性、暗減衰、感度等に大きな差があることが報告されている。

【0007】 特開昭 59-49544 号公報には、チタニルフタロシアニンの結晶形としては、プラグ角 ($2\theta \pm 0.2$ 度) が 9.2 度、13.1 度、20.7 度、26.2 度、27.1 度に強い回折ピークを与えるものが好適であると記されており、X 線回折スペクトル図が示されている。

【0008】 また特開昭 59-166959 号公報には、チタニルフタロシアニンの蒸着膜をテトラヒドロフランの飽和蒸気中に $1 \sim 24$ 時間放置し、結晶形を変化させて、電荷発生層としている。X 線回折スペクトルは、ピークの数が少なく、かつ幅が広く、プラグ角 (2θ) が 7.5 度、12.6 度、13.0 度、25.4 度、26.2 度および 28.6 度に強い回折ピークを与えることが示されている。

【0009】 更に特開昭 64-17066 号公報ではチタニルフタロシアニンの結晶形としてはプラグ角 ($2\theta \pm 0.2$ 度) の主要ピークが少なくとも 9.5 度、9.7 度、11.7 度、15.0 度、23.5 度、24.1 度および 27.3 度に有するものが好適であると記されている。

【0010】 特開平 2-131243 号公報および特開平 2-214867 号公報では、チタニルフタロシアニンの結晶形としては、プラグ角が 27.3 度に主たる回折ピークを有するものが好適であると記されている。

【0011】 このようにチタニルフタロシアニンは結晶形によって非常に感度が高く、優れた電子写真特性を示している。しかし、レーザプリンタ等の用途においては、高画質、高精細化が進んでおり、更に高感度な特性を有する電子写真感光体が求められている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、帶電性の良好な高い感度を有する電子写真感光体を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明は、導電性基材上有機光導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、該有機光導電性物質がスピンド濃度が 7.0×10^{18} スピンド/ g 以下のフタロシアニン組成物である電子写真感光体に関する。

【0014】 以下、本発明について詳述する。本発明で用いられる導電性基材は、導電性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、導電処理した紙又はプラス

チックフィルム、アルミニウム等の金属箔を積層したプラスチックフィルム、金属板などが挙げられる。導電性基材の形状は、特に制限はないが、例えば、シート状、ベルト状、円筒状等の形状が挙げられる。

【0015】本発明における有機光導電性物質は、スピノン濃度が、 7.0×10^{18} スピノンズ/g以下のフタロシアニン組成物であることが必要である。スピノン濃度の下限は、通常 1.0×10^{14} スピノンズ/gである。スピノン濃度は $5.0 \times 10^{14} \sim 7.0 \times 10^{18}$ スピノンズ/gであることが好ましく、 $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{17}$ スピノンズ/gであることがより好ましく、 $5.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{16}$ スピノンズ/gであることが特に好ましい。スピノン濃度が 7.0×10^{18} スピノンズ/gを越える場合や小さすぎる場合は帶電性、暗減衰、感度等が劣る。スピノン濃度は、試料のESRスペクトルを測定することによって知ることができる。例えば、電子スピノン共鳴分光計（日本電子社製JES-RE2X型）を用いてESRスペクトルを測定し、自動解析システム（日本電子社製ES-PRINT330）等により算出することができる。所望のスピノン濃度のフタロシアニン組成物を得ることは、ESRスペクトルを測定しながらフタロシアニン組成物の調整条件（原料、アモルファス化、洗浄、溶剤処理等）を変化させることにより容易に行うことができる。

【0016】前記、スピノン濃度が、 7.0×10^{18} スピノンズ/g以下のフタロシアニン組成物は、入手容易性、帶電性、暗減衰、感度等の点から、チタニルフタロシアニンおよび中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含む組成物であることが好ましい。

【0017】前記、スピノン濃度が、 7.0×10^{18} スピノンズ/g以下のフタロシアニン組成物は、入手容易性、帶電性、暗減衰、感度等の点から、CuK α のX線回折スペクトルにおいてプラグ角（ $2\theta \pm 0.2$ 度）が、7.5度、22.5度、24.3度、25.3度および28.6度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物であることが好ましい。

【0018】本発明で用いられるチタニルフタロシアニンは、例えば、特開平3-71144号公報等の記載に準じて得ることができ、次のようにして製造することができる。フタロニトリル18.4g（0.144モル）を α -クロロナフタレン120ml中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン4ml（0.0364モル）を滴下する。滴下後、昇温し攪拌しながら200~220°Cで3時間反応させた後、100~130°Cで熱時ろ過して、 α -クロロナフタレン、メタノールで洗浄する。140mlのイオン交換水で加水分解（90°C、1時間）を行い、溶液が中性になるまでこの操作を繰り返した後、メタノールで洗浄する。次に、200mlのN-メチル-2-ピロリドンで熱懸濁処理（100°C、1時間）を3回行い、メタノールで洗浄する。このようにして得られた化合物を60°Cで真空加熱乾燥してチタニルフタロシアニンが得られる（收率46%）。

【0019】本発明で用いられる中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニン化合物において、中心金属としての3価の金属は、In、Ga、Al等が挙げられ、ハロゲンとしては、Cl、Br等が挙げられ、またフタロシアニン環にハロゲン等の置換基を有していてよい。該化合物は公知の化合物であるが、これらのうち、例えば、モノハロゲン化金属フタロシアニンおよびモノハロゲン化金属ハロゲンフタロシアニンの合成法は、インオーガニックケミストリー [Inorganic Chemistry, 19, 3131 (1980)]、特開昭59-44054号公報等に記載されている。

【0020】モノハロゲン化金属フタロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。フタロニトリル7.8.2ミリモルおよび三ハロゲン化金属15.8ミリモルを二回蒸留し脱酸素したキノリン100mlに入れ、0.5~3時間加熱還流した後徐冷、続いて0°Cまで冷した後ろ過し、結晶をメタノール、トルエン、次いでアセトンで洗浄した後、110°Cで乾燥する。

【0021】また、モノハロゲン化金属ハロゲンフタロシアニンは、次のようにして製造することができる。フタロニトリル15.6ミリモルおよび三ハロゲン化金属37.5ミリモルを混合して300°Cで、溶融してから0.5~3時間加熱してモノハロゲン化金属ハロゲンフタロシアニンの組成物を得、これをソックスレー抽出器を用いて α -クロロナフタレンで洗浄する。

【0022】本発明において、フタロシアニン組成物がチタニルフタロシアニンおよび中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含む場合、両者の組成比率は、帶電性、暗減衰、感度等の電子写真特性の点からチタニルフタロシアニンの含有率が、20~95重量%の範囲であることが好ましく、50~90重量%の範囲であることがより好ましく、65~90重量%の範囲が特に好ましく、75~90重量%の範囲であることが最も好ましい。

【0023】チタニルフタロシアニンおよび中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンからなるフタロシアニン混合物はアシッドペースト法によりアモルファス状態とすることができる。例えば、フタロシアニン混合物1gを濃硫酸50mlに溶解し、これを氷水で冷却したイオン交換水1リットルに滴下し再沈させる。ろ過後沈殿を純水ついでメタノール/純水混合液で充分に洗浄した後110°Cで乾燥したフタロシアニン組成物の粉末を得る。このようにして得られるフタロシアニン組成物のX線回折スペクトルは、明確な鋭いピークがなくなり幅の広いアモルファス状態を表わすスペクトルとなる。アモルファス状態とする方法としては、上記濃硫酸を用いるアシッドペースト法以外に乾式のミリングによる方法もある。

【0024】このようにして得られたフタロシアニン組成物を有機溶剤で処理することによって結晶変換し、本発明の特定のスピノ濃度を有するフタロシアニン組成物を得ることができる。例えば、上記方法で得られたフタロシアニン組成物の粉末1gを有機溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン、トルエンまたはキシレン10mLに入れ加熱攪拌する（上記粉末／溶剤（重量比）は、1/1～1/100である）。加熱温度は50℃～200℃、好ましくは80℃～150℃であり、加熱時間は1時間～10時間、好ましくは1時間～6時間である。加熱攪拌終了後ろ過しメタノールで洗浄し60℃で真空加熱乾燥し本発明のフタロシアニン組成物の結晶700mgを得ることができる。本処理に用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソブロパノール、ブタノール等のアルコール類、n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、アセテートセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、イソホロム等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、フェノール、クレゾール、アニソール、ニトロベンゼン、アセトフェノン、ベンジルアルコール、ピリジン、N-メチル-2-ピロリドン、キノリン、ピコリン等の非塩素系有機溶剤、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム、クロロメチルオキシラン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの塩素系有機溶剤などが挙げられる。これらのうちケトン類及び非塩素系有機溶剤が好ましく、そのうちでもN-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、メチルエチルケトン及びジエチルケトンが好ましい。

【0025】本発明に係る電子写真感光体は、導電性支持体の上に光導電層を設けたものである。本発明において、光導電層は、有機光導電性物質を含む層であり、有機光導電性物質の被膜、有機光導電性物質と結合剤を含む被膜、電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型被膜等がある。

【0026】上記有機光導電性物質としては、上記フタロシアニン組成物が必須成分として用いられ、さらに公知のものを併用することができる。導電性、感度等の点から有機光導電性物質としては上記フタロシアニン組成物に電荷を発生する有機顔料及び/又は電荷輸送性物質を併用することが好ましい。なお、上記電荷発生層には該フタロシアニン組成物及び/又は電荷を発生する有機顔料が含まれ、電荷輸送層には電荷輸送性物質が含まれる。

【0027】上記電荷を発生する有機顔料としては、ア

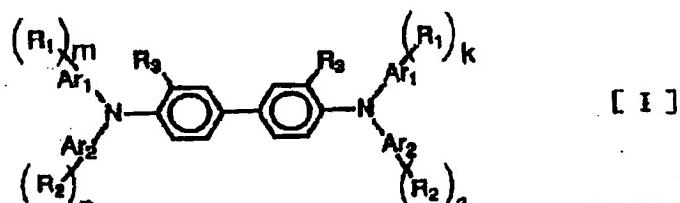
ソキシベンゼン系、ジスゾ系、トリスゾ系、ベンズイミダゾール系、多環キノン系、インジゴイド系、キナクリドン系、ペリレン系、メチル系、 α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型、 χ 型等の各種結晶構造を有する無金属タイプ又は金属タイプのフタロシアニン系などの電荷を発生することが知られている顔料が使用できる。これらの顔料は、例えば、特開昭47-37543号公報、特開昭47-37544号公報、特開昭47-18543号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭48-43942号公報、特開昭48-70538号公報、特開昭49-1231号公報、特開昭49-105536号公報、特開昭50-75214号公報、特開昭53-44028号公報、特開昭54-17732号公報等に開示されている。また、特開昭58-182640号公報及びヨーロッパ特許公開第92,255号公報などに開示されている τ 、 τ' 、 η 及び η' 型無金属フタロシアニンも使用可能である。このようなもののほか、光照射により電荷担体を発生する有機顔料はいずれも使用可能である。

【0028】上記電荷輸送性物質としては、高分子化合物では、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハログン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン等が挙げられ、低分子化合物のものではフルオレノン、フルオレン、2,7-ジニトロ-9-フルオレノン、4H-インデノ(1,2,6)チオフェン-4-オノン、3,7-ジニトロジベンゾチオフェン-5-オキサイド、1-ブロムピレン、2-フエニルピレン、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、3-フエニルカルバゾール、3-(N-メチル-N-フエニルヒドラゾン)メチル-9-エチルカルバゾール、2-フエニルインドール、2-フエニルナフタレン、オキサジアゾール、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1-フエニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フエニル-3-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、p-(ジメチルアミノ)ースチルベン、2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)-1,3-オキサゾール、2-(4-ジメチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾール、2-(4-ジエチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾール、2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾール、イミダゾール、クリセン、テ

トラフェン、アクリデン、トリフェニルアミン、ベンジン、これらの誘導体等がある。電荷輸送性物質としては、特に、次の一般式 [I] で表されるベンジン誘導

体が好ましい。

【化1】



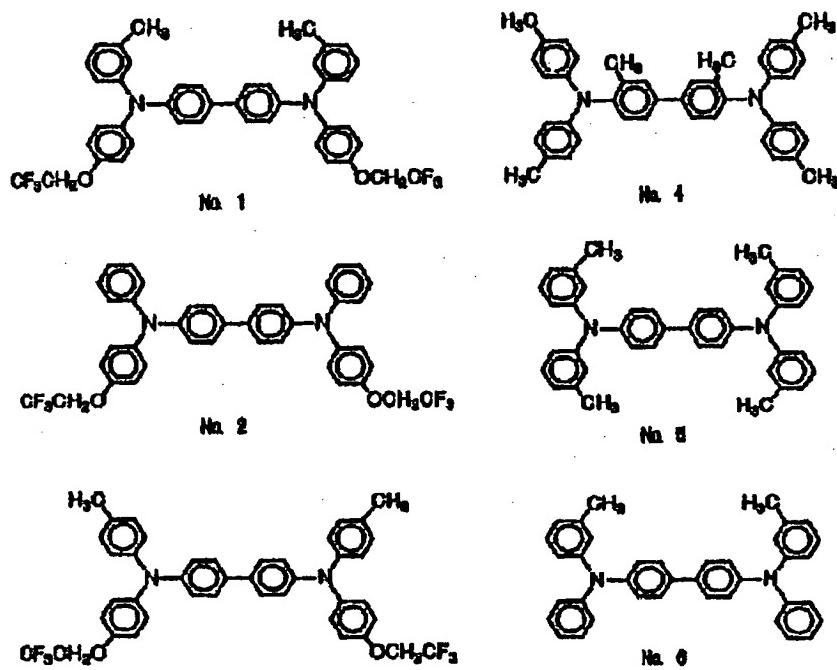
(R₁およびR₂は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を表し、2個のR₃は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、Ar₁およびAr₂は、それぞれ独立してアリール基を表し、k、l、mおよびnは、それぞれ独立して0～5の整数を表す)

【0029】一般式 [I]において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、iso-ブロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、iso-ブロポキシ基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基等が挙げら

れる。フルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ヘptaフルオロプロピル基等が挙げられる。フルオロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、2,3-ジフルオロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、1H、1H-ペンタフルオロプロポキシ基、ヘキサフルオロ-1s-オ-ブロポキシ基、1H、1H-ペンタフルオロブロトキシ基、2,2,3,4,4,4-トリフルオロブロトキシ基等のフルオロアルコキシ基が挙げられる。一般式 [I] で表されるベンジン誘導体の具体例として、次にN_{o.} 1～N_{o.} 6の化合物を示す。

【0030】

【化2】



【0031】上記フタロシアニン組成物及び必要に応じて用いる電荷を発生する有機顔料（両方で前者とする）と電荷輸送性物質（後者とする）とを混合して使用する場合（単層型の光導電層を形成する場合）は、後者／前

者が重量比で10/1～2/1の割合で配合するのが好ましい。このとき、結合剤をこれらの化合物全量（前者+後者）に対して0～500重量%、特に30～500重量%の範囲で使用するのが好ましい。これらの結合剤

を使用する場合、さらに、可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0032】電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型の光導電層を形成する場合、電荷発生層中には、上記フタロシアニン組成物及び必要に応じて電荷を発生する有機顔料が含有され、結合剤をフタロシアニン組成物と該有機顔料の総量に対して500重量%以下の量で含有させてもよく、また、上記した添加剤を該フタロシアニン組成物と有機顔料の総量に対して5重量%以下で添加してもよい。また、電荷輸送層には、上記した電荷輸送性物質が含有され、さらに、結合剤を該電荷輸送性物質に対して500重量%以下で含有させてもよい。電荷輸送性物質が低分子量化合物の場合は、結合剤を該化合物に対して50重量%以上含有させることが好ましい。

【0033】上記した場合すべてに使用し得る結合剤としては、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピラゾリン、ポリビニルピレン等が挙げられる。また、熱及び／又は光によって架橋される熱硬化型樹脂や光硬化型樹脂も使用できる。

【0034】いずれにしても絶縁性で通常の状態で被膜を形成しうる樹脂並びに熱及び／又は光によって硬化し被膜を形成する樹脂であれば特に制限はない。

【0035】上記添加剤としての可塑剤としては、ハログン化パラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレート等が挙げられ、流動性付与剤としては、モダフロー（モンサントケミカル社製）、アクロナール4F（バスフ社製）等が挙げられ、ピンホール抑制剤としては、ベンゾイン、ジメチルフタレート等が挙げられる。これらは適宜選択して使用され、その量も適宜決定されればよい。

【0036】本発明の電子写真感光体は、導電性基材の上に光導電層を形成したものである。光導電層の厚さは5～50μが好ましい。光導電層として電荷発生層及び電荷輸送層の複合型を使用する場合、電荷発生層は好ましくは0.001～10μm、特に好ましくは0.2～5μmの厚さにする。0.001μm未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難になり、10μmを越えると、電子写真特性が低下する傾向がある。電荷輸送層の厚さは好ましくは5～50μm、特に好ましくは8～25μmである。5μm未満の厚さでは、初期電位が低くなり、50μmを越えると、感度が低下する傾向がある。

【0037】導電性基材上に、光導電性基材を形成する

には、有機光導電性物質を導電性基材に蒸着する方法、有機光導電性物質及び必要に応じその他の成分をトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、塩化メチレン、四塩化炭素等のハログン化炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、プロパンノール等のアルコール系溶剤に均一に溶解又は分散させて導電性基材上に塗布し、乾燥する方法などがある。塗布法としては、スピンドル法、浸漬法等を採用できる。電荷発生層及び電荷輸送層を形成する場合も同様に行うことができるが、この場合、電荷発生層と電荷輸送層は、どちらを上層としてもよく、電荷発生層を二層の電荷輸送層ではさむようにしてよい。

【0038】本発明のフタロシアニン組成物をスピンドル法により塗布する場合、フタロシアニン組成物をクロロホルム等又はトルエン等のハログン化溶剤又は非極性溶剤に溶かして得た塗布液を用いて回転数500～4000rpmでスピンドル法するが好ましく、また、浸漬法によって塗布する場合には、フタロシアニン組成物をメタノール、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハログン溶剤にボルミル、超音波等を用いて分散させた塗液に導電性基板を浸漬することが好ましい。

【0039】本発明に係る電子写真感光体は、更に、導電性基材のすぐ上に薄い接着層又はバリア層を有してもよく、表面に保護層を有していてよい。

【0040】

【実施例】以下、実施例よって、本発明を詳細に説明する。

【0041】製造例1

チタニルフタロシアニン0.75gと塩化インジウムフタロシアニン0.25gからなるフタロシアニン混合物1gを硫酸50mlに溶解し室温で30分攪拌した後、これを氷水で冷却したイオン交換水1リットルに、約40分で滴下し再沈させた。さらに冷却下で1時間攪拌後、一昼夜放置した。デカンテーションにより上澄み液を除去後、遠心分離により沈殿物を得た。この沈殿物をイオン交換水で、6回洗浄した。6回洗浄後の洗浄水のpH及び伝導率を測定した。pHの測定には、横河電機社製、モデルPH51を使用した。また、伝導率の測定は、柴田科学器械工業社製モデルSC-17Aを使用した。洗浄水のpHは3.3、伝導率は、65.1μS/cmであった。その後、メタノールで3回洗浄した後60℃で4時間真空加熱乾燥した。つぎにこの生成物1gをN-メチル-2-ピロリドン10mlに入れ加熱攪拌(150℃、1時間)し、ろ過後、メタノールで洗浄して60℃で4時間真空加熱乾燥し、本発明のフタロシアニン組成物の結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルを図1として示した。

【0042】評価

製造例1で製造したフタロシアニン組成物0.6mgを石英製ESR測定管に入れ電子スピン共鳴分光計（日本

電子社製 JES-RE 2 X型) を用いて ESR スペクトルを測定した。マイクロ波の周波数は 9.21 GHz で強度は 4 mW, 磁場は 328.1 ± 5.0 G であった。磁場校正は Mn(II) の標準サンプルで行った。スピノ濃度は標準試料としてテンポール (1×10^{-6} M) を用い、日本電子社製自動解析システム (ES-PRIT 330) にて求めた。結果を表 1 に示した。

【0043】 製造例 2, 3
N-メチル-2-ピロリドン中の加熱時間を 3 時間、6 時間とそれぞれ変える以外は、製造例 1 とまったく同様にして、フタロシアニン組成物を製造した。フタロシアニン組成物のスピノ濃度は、評価で記載した同様の方

法で求め結果を表 1 に示した。

【0044】 比較製造例 1 ~ 3

N-メチル-2-ピロリドン中の加熱時間を 12 時間、18 時間、24 時間とそれぞれ変える以外は、製造例 1 とまったく同様にして、フタロシアニン組成物を製造した。フタロシアニン組成物のスピノ濃度は、評価で記載した同様の方法で求め結果を表 1 に示した。24 時間 N-メチル-2-ピロリドン中で加熱した後、得られた結晶の X 線回折スペクトルを図 2 として示した。

【0045】

【表 1】

表 1

	電荷発生材料 (溶剤中加熱時間)	電荷輸送材料	初期電圧 V ₀ (-V)	暗減率 DDR (%)	感度 E _{1/2} (lux·sec)	スピノ濃度 (g/g)
実施例 1	製造例 1 (1 時間)	No. 4	6.40	68.5	0.7	4.0×10^{-6}
実施例 2	製造例 2 (3 時間)	No. 4	6.90	60.9	0.7	1.1×10^{-7}
実施例 3	製造例 3 (6 時間)	No. 4	6.70	50.7	0.7	1.2×10^{-8}
比較例 1	比較製造例 1 (12 時間)	No. 4	3.90	40.2	1.1	7.3×10^{-9}
比較例 2	比較製造例 2 (18 時間)	No. 4	3.60	36.2	1.1	9.0×10^{-9}
比較例 3	比較製造例 3 (24 時間)	No. 4	2.40	25.0	1.2	4.5×10^{-9}

【0046】 製造例 4 ~ 6
製造例 1 ~ 3 において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに臭化インジウムフタロシアニンを及び N-メチル-2-ピロリドンの代わりにトルエン (110°C, 1 時間、3 時間、6 時間) を用いた以外は製造例 1 ~ 3 に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。フタロシアニン組成物のスピノ濃度は、評価で記載した同様の方法で求め結果を表 2 に示した。

【0047】 比較製造例 4 ~ 6

比較製造例 1 ~ 3 において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに臭化インジウムフタロシアニンを及び N-メチル-2-ピロリドンの代わりにトルエン (110°C, 12 時間、18 時間、24 時間) を用いた以外は比較製造例 1 ~ 3 に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。フタロシアニン組成物のスピノ濃度は、評価で記載した同様の方法で求め結果を表 2 に示した。

【0048】

【表 2】

表 2

	電荷発生材料 (溶剤中加熱時間)	電荷輸送材料	初期電圧 V ₀ (-V)	暗減率 DDR (%)	感度 E _{1/2} (lux·sec)	スピノ濃度 (スピノ/g)
実施例 4	製造例 4 (1 時間)	No. 2	8.20	68.5	0.7	5.0×10^{-6}
実施例 5	製造例 5 (3 時間)	No. 2	8.10	57.9	0.7	8.1×10^{-7}
実施例 6	製造例 6 (6 時間)	No. 2	7.90	51.7	0.7	2.2×10^{-8}
比較例 4	比較製造例 4 (12 時間)	No. 2	4.10	38.2	1.1	8.3×10^{-9}
比較例 5	比較製造例 5 (18 時間)	No. 2	3.80	34.2	1.3	8.9×10^{-9}
比較例 6	比較製造例 6 (24 時間)	No. 2	2.30	28.0	1.5	5.5×10^{-9}

【0049】 製造例 7 ~ 9

製造例 1 ~ 3 において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを及び N-メチル-2-ピロリドンの代わりにキシレン (120°C, 1 時間、3 時間、6 時間) を用いた以外は製造例 1 ~ 3 に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。フタロシアニン組成物のスピノ濃度は、評価で記載した同様の方法で

求め結果を表 3 に示した。

【0050】 比較製造例 7 ~ 9

比較製造例 1 ~ 3 において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを及び N-メチル-2-ピロリドンの代わりにキシレン (120°C, 12 時間、18 時間、24 時間) を用いた以外は比較製造例 1 ~ 3 に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得

た。フタロシアニン組成物のスピンドル濃度は、評価で記載した同様の方法で求め結果を表3に示した。

【0051】

【表3】

表3

	電荷発生材料 (溶剤中加熱時間)	電荷輸送材料	初期電圧 V_o (-V)	暗減衰 DDR (%)	感度 E1/2 (lux·sec)	スピンドル濃度 (スピンドル/g)
実施例7	製造例7 (1時間)	No.1	860	66.5	0.7	4.7×10^{16}
実施例8	製造例8 (3時間)	No.1	710	58.5	0.7	1.3×10^{17}
実施例9	製造例9 (6時間)	No.1	690	56.8	0.7	3.8×10^{16}
比較例7	比較製造例7 (12時間)	No.1	420	38.6	1.3	8.1×10^{18}
比較例8	比較製造例8 (18時間)	No.1	380	32.2	1.3	1.1×10^{19}
比較例9	比較製造例9 (24時間)	No.1	260	23.4	1.5	5.2×10^{19}

【0052】 製造例10～12

製造例1～3において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを及びN-メチル-2-ピロリドンの代わりにテトラリン(150℃、1時間、3時間、6時間)を用いた以外は製造例1～3に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。フタロシアニン組成物のスピンドル濃度は、評価で記載した同様の方法で求め結果を表4に示した。

【0053】 比較製造例10～12

比較製造例1～3において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを及びN-メチル-2-ピロリドンの代わりにテトラリン(150℃、12時間、18時間、24時間)を用いた以外は比較製造例1～3に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。フタロシアニン組成物のスピンドル濃度は、評価で記載した同様の方法で求め結果を表4に示した。

【0054】

【表4】

表4

	電荷発生材料 (溶剤中加熱時間)	電荷輸送材料	初期電圧 V_o (-V)	暗減衰 DDR (%)	感度 E1/2 (lux·sec)	スピンドル濃度 (スピンドル/g)
実施例10	製造例10 (1時間)	No.1	890	57.9	1.1	6.3×10^{16}
実施例11	製造例11 (3時間)	No.1	810	55.3	1.1	2.5×10^{17}
実施例12	製造例12 (6時間)	No.1	770	51.8	1.1	1.8×10^{18}
比較例10	比較製造例10 (12時間)	No.1	410	33.7	1.9	8.8×10^{18}
比較例11	比較製造例11 (18時間)	No.1	330	27.2	1.9	9.7×10^{19}
比較例12	比較製造例12 (24時間)	No.1	220	26.7	2.0	4.3×10^{19}

【0055】 実施例1

製造例1で製造したフタロシアニン組成物1.5g、シリコン樹脂KR-255(信越化学工業社製)1g及び1,2-ジクロロエタン9.8gを配合し、ポールミルで分散した。得られた分散液を浸漬法によりアルミニウム板(導電性基材100mm×100mm×0.1mm)上に塗工し、140℃で1時間乾燥して厚さ0.5μmの電荷発生層を形成した。上記のNo.4の電荷輸送性物質1.5g、ポリカーボネート樹脂ユーピロンS-3000(三菱瓦斯化学社製)1.5g及び塩化メチレン15.5gを配合して得られた塗布液を上記基板上に浸漬法により塗工し、120℃で1時間乾燥して厚さ20μmの電荷輸送層を形成した。この電子写真感光体の電子写真特性を静電複写紙試験装置(川口電気社製、モデルSP-428)により測定した。暗時で-5kVのコロナ放電により帶電させて10秒後の初期帶電 V_o (-V)、30秒後の暗減衰DDR(%)、照度2luxの

白色光で露光した時の感度E1/2(lux·sec)を求めた。その結果 $V_o=640$ (-V)、DDR=8.5(%)、E1/2=0.7(lux·sec)であった。

【0056】 実施例2, 3

実施例1において製造例2及び3で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用いた以外は実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表1に示した。

【0057】 比較例1～3

実施例1において比較製造例1～3で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表1に示した。

【0058】 実施例4～6

実施例1において製造例4～6で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料としてN

o. 4 の化合物の代わりに N o. 2 を用いた以外は実施例 1～3 に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表 2 に示した。

【0059】比較例 4～6

実施例 1において比較製造例 4～6 で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料として N o. 4 の化合物の代わりに N o. 2 を用いた以外は、実施例 1 に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表 2 に示した。

【0060】実施例 7～9

実施例 1において製造例 7～9 で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料として N o. 4 の化合物の代わりに N o. 1 を用いた以外は実施例 1～3 に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表 3 に示した。

【0061】比較例 7～9

実施例 1において比較製造例 7～9 で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料として N o. 4 の化合物の代わりに N o. 1 を用いた以外は、実施例 1 に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表 3 に示した。

【0062】実施例 10～12

実施例 1において製造例 10～12 で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料として N o. 4 の化合物の代わりに N o. 5 を用いた以外は実施例 1～3 に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表 4 に示した。

【0063】比較例 10～12

実施例 1において比較製造例 10～12 で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料として N o. 4 の化合物の代わりに N o. 5 を用いた以外は、実施例 1 に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表 4 に示した。

【0064】

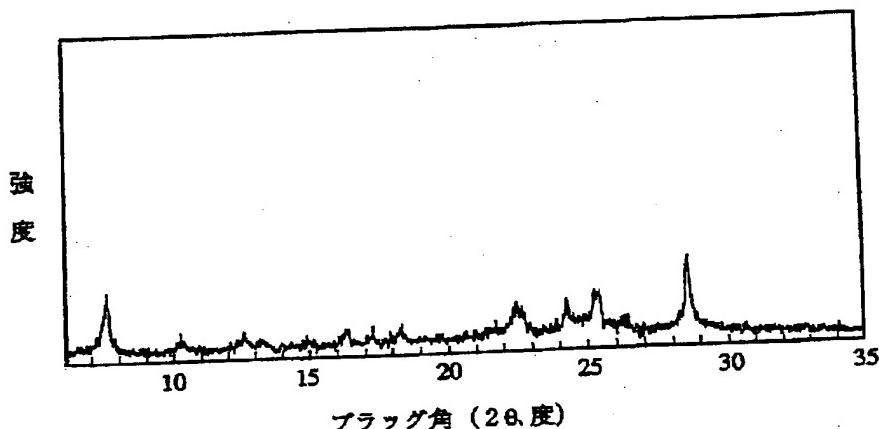
【発明の効果】本発明に係る電子写真感光体は、帯電性、暗減衰、感度等の電子写真特性が優れており、従来よりも更に高密度、高画質が要求される電子写真プロセスに好適に応用することができる。

【図面の簡単な説明】

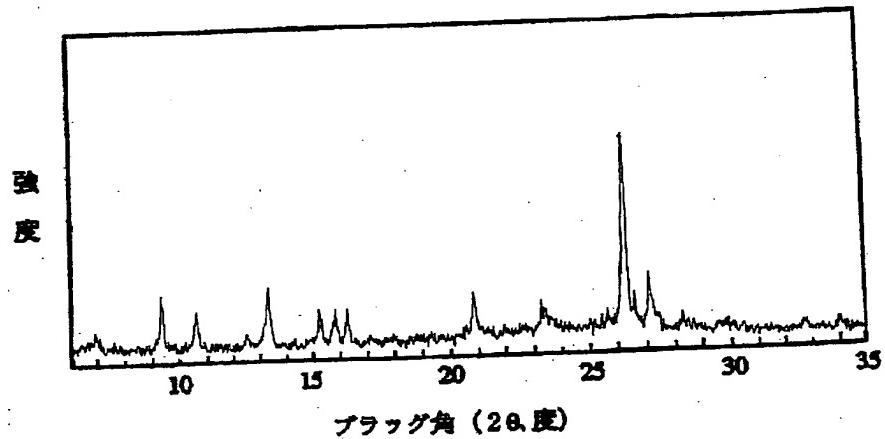
【図 1】N-メチル-2-ピロリドンで 1 時間処理したフタロシアニン組成物の X 線回折スペクトル。

【図 2】N-メチル-2-ピロリドンで 24 時間処理したフタロシアニン組成物の X 線回折スペクトル。

【図 1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 松井 恵
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 秋元 孝幸
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内